

⑤

⑩ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

C 08 F 20/18

C 08 F 2/38

4,246,382

DE 28 48 906 A 1

⑪

## Offenlegungsschrift 28 48 906

⑫

Ausenteichen:

P 28 48 906.7-44

⑬

Anmeldetag:

10. 11. 78

⑭

Offenlegungstag:

17. 5. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑲ ⑳

11. 11. 77 Japan P 134728-77	22. 2. 78 Japan P 19514-78
17. 5. 78 Japan P 58476-78	8. 7. 78 Japan P 81438-78

⑲

Bezeichnung:

Lösungsmittelbeständige Acrylharze und Verfahren zu ihrer Herstellung

⑳

Anmelder:

Asahi Kasei Kogyo K.K., Osaka (Japan)

㉑

Vertreter:

Schiff, K.L.; Füner, A.v., Dr.; Strehl, P., Dipl.-Ing.; Schübel-Hopf, U., Dr.; Ebbinghaus, D., Dipl.-Ing.; Finck, D., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

㉒

Erfinder:

Honda, Makoto, Tokio; Ozawa, Kohe, Fujisawa, Kanagawa; Hosoya, Kazuhiro, Tokio; Kurita, Jiro, Yokohama, Kanagawa (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 28 48 906 A 1

## PATENTANWÄLTE

SCHIFF v. FÖNER STREHL SCHÜBEL-HOPF EBBINGHAUS FINCK

MARIAHILFPLATZ 2 & 3, MÜNCHEN 90  
 POSTADRESSE: POSTFACH 95 0160, D-8000 MÜNCHEN 95

PROFESSIONAL REPRESENTATIVES ALSO  
 BEFORE THE EUROPEAN PATENT OFFICE

KARL LUDWIG SCHIFF  
 DIPLO. CHEM. DR. ALEXANDER v. FÖNER  
 DIPLO. ING. PETER STREHL  
 DIPLO. CHEM. DR. URSULA SCHÜBEL-HOPF  
 DIPLO. ING. DIETER EBBINGHAUS  
 DR. ING. DIETER FINCK

TELEFON (089) 48 2054  
 TELEX 5-23 565 AURO D  
 TELEGRAMME AUROMARCPAT MÜNCHEN

ASAHI KASEI KOGYO  
 KABUSHIKI KAISHA

DEA-13 182

10. November 1978

Lösungsmittelbeständige Acrylharze und Verfahren  
 zu ihrer Herstellung

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylharzen mit einer Grenzviskositätszahl von etwa 0,028 bis 0,117 l/g und einem Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichts (gemessen durch Gelpermeationschromatographie) von etwa 2,3 bis 6,0, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eines der folgenden Monomeren:

10.11.79

2848906

- 2 -

- A) etwa 50 bis 100 Gewichtsprozent Methylmethacrylat und
- B) 0 bis etwa 50 Gewichtsprozent mindestens eines Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureesters

polymerisiert und nach Initiierung, jedoch vor Beendigung der Polymerisation etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Monomergewicht, eines Kettenüberträgers zugibt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei der Initiierung der Polymerisation bis zu 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Monomergewicht, Kettenüberträger mit dem Monomer vorhanden ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Acrylsäureester das Reaktionsprodukt eines Alkanols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Acrylsäure und der Methacrylsäureester das Reaktionsprodukt eines Alkanols mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen mit Methacrylsäure darstellt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Suspension erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Masse erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation in Lösung erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kettenüberträger in einem Stadium zugesetzt wird, bei dem der Umwandlungsgrad in das Polymerisat etwa 10 bis 60 % beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kettenüberträger chargeweise zusetzt.

- 3 -

909820/0792

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kettenüberträger kontinuierlich zusetzt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kettenüberträger intermittierend zusetzt.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Kettenüberträger mindestens ein Alkylmercaptan und/oder mindestens einen Thioglykolsäurealkylester verwendet.

12. Acrylharze mit einer Grenzviskositätszahl von etwa 0,028 bis 0,117 l/g und einem Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichts (gemessen durch Gelpermeationschromatographie) von etwa 2,3 bis 6,0, die das Polymerisationsprodukt von (A) etwa 50 bis 100 Gewichtsprozent Methylmethacrylat und (B) 0 bis etwa 50 Gewichtsprozent mindestens eines Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureesters darstellen.

13. Acrylharze nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass sie 80 bis 100 Gewichtsprozent Methylmethacrylat und 0 bis 20 Gewichtsprozent mindestens eines Monomers aus der Gruppe: (A) Acrylsäureester, die das Reaktionsprodukt eines Alkanols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Acrylsäure darstellen, und (B) Methacrylsäureester, die das Reaktionsprodukt eines Alkanols mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen mit Methacrylsäure darstellen, enthalten.

14. Acrylharze nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis  $M_w/M_n$  2,5 bis 6,0 beträgt.

10.11.79

2848906

- 4 -

Lösungsmittelbeständige Acrylharze und Verfahren  
zu ihrer Herstellung

---

Die Erfindung betrifft Acrylharze mit hoher Lösungsmittelbeständigkeit und Verfahren zu ihrer Herstellung.

Acrylharze werden aufgrund ihrer ausgezeichneten Transparenz, Oberflächenhärté, Wetterbeständigkeit, mechanischen Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit und ihres guten Glanzes in zahlreichen Anwendungsgebieten als Formmaterialien verwendet. Herkömmliche Acrylharze haben jedoch oft den Nachteil, dass sie bei Berührung mit organischen Lösungsmitteln, wie Äthanol oder Farbverdünnern, Sprünge oder Risse bilden. Eine Berührung von Acrylharzen mit organischen Lösungsmitteln mit der damit verbundenen Riss- bzw. Sprungbildung erfolgt z.B. dann, wenn

- 5 -

909820/0792

ein Acrylharz-Formling mit einem Antistatikmittel unter Verwendung von Äthanol als Verdünnungsmittel beschichtet wird, oder wenn die Harze unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Verdünner zum Drucken oder Beschichten eingesetzt werden, oder wenn Acrylharzplatten durch Biegen hergestellt und unter Verwendung von Methylenchlorid oder dgl. miteinander verklebt werden. Da die Riss- oder Sprungbildung das Aussehen der Acrylharze beeinträchtigt, das einer ihrer wesentlichen Vorzüge darstellt, ist diese Riss- oder Sprungbildung bei Acrylharzen ein ernsthaftes Problem.

Die Beständigkeit von Acrylharzen gegenüber der Bildung von Rissen oder Sprüngen beim Kontakt mit organischen Lösungsmitteln (im folgenden: Lösungsmittelbeständigkeit) hängt ab von der Art und den Mengenverhältnissen der copolymerisierten Monomeren, dem mittleren Molekulargewicht und der Art und den Mengen der verschiedenen Additive, die den Harzen für verschiedene Zwecke zugesetzt werden, wie z.B. Gleitmittel oder Weichmacher. Im allgemeinen nimmt die Lösungsmittelbeständigkeit mit steigendem Molekulargewicht des Kunstharszes zu. Falls jedoch das Molekulargewicht zu hoch ist, erhöht sich die Schmelzviskosität derart, dass die Verarbeitbarkeit beeinträchtigt und das Formen erschwert werden. Das Molekulargewicht kann somit nicht beliebig erhöht werden.

Um die Schmelzviskosität im Hinblick auf die Formbarkeit zu verringern, ist bereits Methylmethacrylat (im folgenden: MMA) mit einem Acrylsäureester (im folgenden: AE) und/oder einem Methacrylsäureester (im folgenden: MAE), der das Reaktionsprodukt aus einem Alkanol mit 2 oder mehr Kohlenstoffatomen und Methacrylsäure darstellt, copolymerisiert worden. Ferner ist es bekannt, die Schmelzviskosität durch Zusatz eines Gleitmittels oder Weichmachers, wie Stearylalkohol, Cetylalkohol, Dibutylphthalat oder 2-Äthylhexylphthalat, zu verringern. Diese Methoden beeinträchtigen jedoch die Wärmeformbeständigkeit (HDT), so dass dem Copolymerisationsver-

hältnis und den Mengen der eingesetzten Additive bestimmte Grenzen gesetzt sind. Acrylharze sollten eine Wärmeformbeständigkeit von nicht weniger als 70°C (gemessen nach der Norm ASTM D 648) aufweisen, da anderenfalls in einigen Fällen praktische Probleme auftreten können.

Das Molekulargewicht der Harze, das Copolymerisationsverhältnis und die Art und Mengen der eingesetzten Additive unterliegen daher wegen praktischer Anforderungen, z.B. hinsichtlich der Formbarkeit und Wärmeformbeständigkeit, bestimmten Beschränkungen. Es ist daher kein Formmaterial bekannt, das gleichzeitig zufriedenstellende Formbarkeit, technisch brauchbare physikalische Eigenschaften sowie Lösungsmittelbeständigkeit aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass die Lösungsmittelbeständigkeit von Acrylharzen dadurch verbessert werden kann, dass man das Molekulargewicht und die Molekulargewichtsverteilung der Kunstharze durch Zugabe eines Kettenüberträgers im Verlauf der Polymerisationsreaktion innerhalb eines spezifischen Bereiches einstellt.

Gegenstand der Erfindung sind lösungsmittelbeständige Acrylharze mit einer Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  von 0,028 bis 0,117 1/g und einem Verhältnis des Gewichtsmittels des Molekulargewichts ( $M_w$ ) zum Zahlenmittel des Molekulargewichts ( $M_n$ ) von 2,3 bis 6,0, gemessen durch Gelpermeationschromatographie (GPC).

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Acrylharze, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man mindestens eines der folgenden Monomeren: (A) 50 bis 100 Gewichtsprozent Methylmethacrylat (MMA) und (B) 0 bis 50 Gewichtsprozent mindestens eines Acrylsäureesters (AE) und/oder Methacrylsäureesters (MAE) polymerisiert bzw. copolymerisiert und nach Initiierung, jedoch vor Vervollständi-

digung der Polymerisation etwa 0,01 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Monomergewicht, eines Kettenüberträgers zugibt.

Die Polymerisation kann unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators durchgeführt werden. Ferner können bis zu 1 Gewichtsprozent eines Kettenüberträgers, bezogen auf das Monomergewicht, zusammen mit dem Monomer vor Initiierung der Polymerisation vorhanden sein, wobei zusätzlicher Kettenüberträger nach Initiierung der Polymerisation zugegeben wird. Falls vor der Initiierung der Polymerisation ein Kettenüberträger vorhanden ist, kann hierzu der gleiche oder ein anderer Kettenüberträger verwendet werden, wie nach Initiierung der Polymerisation.

Die erfindungsgemässen Acrylharze sind MMA-Homo- oder -copolymerivate, die nicht weniger als 50 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht weniger als 80 Gewichtsprozent, einer MMA-Komponente enthalten. Geeignete Copolymerkomponenten sind AE und/oder MAE.

Copolymerisierbare Acrylsäureester sind z.B. die Reaktionsprodukte von Alkanolen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Acrylsäure. Spezielle Beispiele sind Methylacrylat, Äthylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Äthylhexylacrylat. Als Methacrylsäureester eignen sich z.B. die Reaktionsprodukte von Alkanolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen mit Methacrylsäure. Spezielle Beispiele sind Äthylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Äthylhexylmethacrylat und Laurylmethacrylat.

Das Acrylharz kann gegebenenfalls mit herkömmlichen Additiven, z.B. Weichmachern, Gleitmitteln, Formtrennmitteln, Stabilisatoren oder Färbemitteln, in üblichen Mengen von nicht mehr als 20 Gewichtsprozent des Acrylharzes vermengt werden.

Erfindungsgemäss ist es erforderlich, die Grenzviskositätszahl ( $\eta$ ) des erhaltenen Acrylharzes auf einen Wert von 0,028 bis 0,117 l/g einzustellen. Bei Grenzviskositätszahlen unterhalb etwa 0,028 l/g nimmt die mechanische Festigkeit auf einen technisch nicht brauchbaren Wert ab. Bei Grenzviskositätszahlen oberhalb etwa 0,117 l/g erhöht sich die Schmelzviskosität derart, dass eine Formgebung erschwert oder unmöglich wird.

Die Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  wird bei 20°C unter Verwendung von Chloroform als Lösungsmittel bestimmt, wobei sie mit dem Viskositätsmittel des Molekulargewichts (M) in folgender Beziehung steht:

$$[\eta] = 4,85 \times 10^{-6} M^{0,8} \text{ (l/g)}$$

Eine Grenzviskositätszahl von 0,028 bis 0,117 l/g entspricht einem Viskositätsmittel des Molekulargewichts von 50 000 bis 300 000.

Um eine verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit der Acrylharze zu erzielen, muss erfindungsgemäss das Verhältnis des Gewichtsmittels (Mw) zum Zahlenmittel (Mn) des Molekulargewichtes (d.h. Mw/Mn), gemessen durch GPC, innerhalb des Bereiches von 2,3 bis 6,0 liegen. Bei Mw/Mn-Verhältnissen oberhalb etwa 6,0 wird die mechanische Festigkeit des Kunstharzes derart verringert, dass das erhaltene Acrylharz technisch unbrauchbar ist. Andererseits lässt sich bei Verhältnissen von weniger als etwa 2,3 die Lösungsmittelbeständigkeit nicht verbessern und das erhaltene Acrylharz weist in dieser Hinsicht dieselben Probleme auf wie herkömmliche Harze. Vorzugsweise liegt das Verhältnis Mw/Mn im Bereich von 2,5 bis 6,0.

Die Messung der Molekulargewichtsverteilung durch GPC erfolgt auf übliche Weise; vgl. z.B. Takeda et al; "Gel Chromatography (Fundamental Part)", Kodansha, S. 97-122. Die Molekulargewichtsverteilung des Acrylharzes kann z.B. folgendermassen bestimmt werden: 909820/0792

Es werden zwei Säulen von HSG-20 bzw. HSG-50 (von der Shimazu Seisakusho Ltd.) verwendet. Unter Verwendung eines Standard-Polystyrols (von der Pressure Chemical Co.) wird eine Eichkurve erstellt. Die durch GPC erhaltene Elutionskurve einer 0,5 Gewichtsprozentigen Tetrahydrofuranlösung des Acrylharzes wird in gleichen Abständen unterteilt und die Höhe der einzelnen Teilungspunkte wird gemessen. Bei Verwendung von Tetrahydrofuran als Trägerlösungsmittel und Durchführung der Messungen bei 30°C mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 1 bis 1,5 ml/min errechnen sich das Gewichtsmittel sowie das Zahlenmittel des Molekulargewichts nach folgenden Gleichungen:

$$M_w = \frac{Q_M \sum_i \{ H_i M_i(P) \}}{Q_p \sum_i H_i} \quad (1)$$

$$M_n = \frac{Q_M \sum_i H_i}{Q_p \sum_i \{ \frac{H_i}{M_i(P)} \}} \quad (2)$$

Hierbei bedeuten  $H_i$  die Höhe der Elutionskurve am Teilungspunkt  $i$ ,  $M_i(P)$  das Molekulargewicht des Standard-Polystyrols am Teilungspunkt  $i$  und  $Q_M$  sowie  $Q_p$  die Q-Faktoren des Acrylharzes bzw. von Polystyrol, die 39 bzw. 41 betragen.

Um ein Acrylharz mit einer Grenzviskositätszahl  $[\eta]$  von 0,028 bis 0,117 l/g und einem Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichtes von 2,3 bis 6,0 zu erhalten, ist es erfundungsgemäss erforderlich, dem Reaktionssystem nach Initiierung der Polymerisation und bevor die Polymerisation im wesentlichen vollständig ist, einen Kettenüberträger zuzusetzen. Falls die Polymerisation auf übliche Weise dadurch erfolgt, dass man das bzw. die Monomeren mit einem Polymerisationsinitiator und einem Kettenüberträger versetzt, wird ein Polymerisat erhalten, bei dem das Verhältnis  $M_w/M_n$  nur 1,9 bis 2,2 beträgt.

Das Verfahren der Erfindung kann als Suspensions-, Masse- oder Lösungspolymerisation durchgeführt werden, wobei der Kettenüberträger chargeweise in einer oder mehreren Portionen, kontinuierlich oder intermittierend zugesetzt werden kann. Der Kettenüberträger kann unabhängig oder nach dem Auflösen in einem Teil der zu polymerisierenden Monomeren oder, im Falle der Lösungspolymerisation, nach dem Auflösen in einem Lösungsmittel, zugegeben werden.

Im Verfahren der Erfindung führt man die Polymerisation vorzugsweise bis zu einem Umwandlungsgrad in das Polymerisat von 99 % oder mehr durch, falls eine Suspensions- oder diskontinuierliche Massopolymerisation angewandt wird. Im Falle der kontinuierlichen Massopolymerisation oder diskontinuierlichen Lösungspolymerisation wird vorzugsweise ein Umwandlungsgrad in das Polymerisat von etwa 60 bis 99 % eingestellt, worauf man auf 200 bis 300°C erhitzt. Anschliessend kann gegebenenfalls unter verminderter Druck weiter erhitzt werden, um nicht umgesetzte Monomere oder das verwendete Lösungsmittel abzutrennen.

Im Verfahren der Erfindung polymerisiert man vorzugsweise bei einer Temperatur von 40 bis 170°C unter Verwendung eines Polymerisationsinitiators. Hierzu eignen sich übliche Polymerisationsinitiatoren, z.B. Radikalinitiatoren, wie organische Peroxide, z.B. Diacylperoxide (wie Benzoylperoxid), Perester (wie tert.-Butylperbenzoat) und Azoverbindungen (wie Azo-bisisobutyronitril).

Im Verfahren der Erfindung können bekannte Kettenüberträger eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele sind Alkylmercaptane mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, Ester von Thioglykolsäure mit Alkanolen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie aromatische Mercaptane, wie Thiophenol, Thiokresol, Thionaphthol und Benzylmercaptan.

Die Einstellung des Molekulargewichts und des Verhältnisses  $M_w/M_n$  erfolgt anhand des Zeitpunktes, zu dem der Kettenüberträger im Laufe der Reaktion zugesetzt wird, und der zugegebenen Kettenüberträgermenge. Der Kettenüberträger kann gegebenenfalls vor oder bei der Initiierung der Polymerisation zusammen mit dem Monomer in einer Menge von höchstens 1 Gewichtsprozent vorhanden sein. Ist der Kettenüberträger vor Initiierung der Polymerisation in einer Menge von mehr als 1 Gewichtsprozent in dem Monomer enthalten, so ist es schwierig, die Grenzviskositätszahl und das  $M_w/M_n$  - Verhältnis des erhaltenen Kunstharzes innerhalb der Bereiche von 0,028 bis 0,117 1/g bzw. 2,3 bis 6,0 zu halten. Vor Initiierung der Polymerisation ist der Kettenüberträger in dem Monomer vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 0,6 Gewichtsprozent enthalten.

Die im Laufe der Polymerisation zugesetzte Menge an Kettenüberträger beträgt 0,01 bis 5 Gewichtsprozent. Bei Mengen von weniger als 0,01 Gewichtsprozent ist es schwierig, die Grenzviskositätszahl und das Verhältnis  $M_w/M_n$  des erhaltenen Kunstharzes innerhalb der Bereiche von 0,028 bis 0,117 1/g bzw. 2,3 bis 6,0 zu halten. Andererseits wird bei Mengen von mehr als 5 Gewichtsprozent die mechanische Festigkeit des Acrylharzes beeinträchtigt.

Das Zumischen des Kettenüberträgers kann durch chargenweise Zugabe in einer oder mehreren Portionen oder durch kontinuierliche oder intermittierende Zugabe erfolgen. Falls der Kettenüberträger vor der Polymerisation in dem Monomer enthalten ist, kann der nach Initiierung der Polymerisation zugesetzte Kettenüberträger dem bereits in der Monomerlösung enthaltenen Kettenüberträger entsprechen oder davon verschieden sein. Im Falle der Suspensionspolymerisation wird der Kettenüberträger vorzugsweise in einem Stadium zugegeben, in dem der Umwandlungsgrad in das Polymerisat 15 bis 60 % erreicht hat. Im Falle der Polymerisation in Masse oder Lösung wird der Kettenüberträger

vorzugsweise in einem Stadium zugesetzt, bei dem der Umwandlungsgrad 10 bis 50 % erreicht hat.

Der Umwandlungsgrad in das Polymerisat kann im Laufe der Polymerisation folgendermassen bestimmt werden: Zunächst wird eine Probe in Aceton gelöst, das einen Polymerisationsinhibitor, wie Hydrochinon oder Hydrochinonmonomethyläther, enthält, worauf man die Menge an nicht umgesetztem Monomer gaschromatographisch bestimmt. Anschliessend versetzt man die Acetonlösung mit Äthanol, um das Polymerisat auszufällen. Das ausgefällte Polymerisat wird abfiltriert, unter verminderter Druck getrocknet und gewogen. Der Umwandlungsgrad errechnet sich aus dem Gewichtsverhältnis von nicht umgesetztem Monomer zu Polymerisat.

Das Verfahren der Erfindung stellt eine leichte Methode zur Herstellung von Acrylharzen mit ausgezeichneter Lösungsmittelbeständigkeit dar und ist daher technisch von grösster Bedeutung.

#### B e i s p i e l e 1 bis 8

4000 g einer Monomerlösung, die 100 Gewichtsteile eines Monomergemisches aus Methylmethacrylat und Methylacrylat in dem in Tabelle 1 genannten Mengenverhältnis, 0,3 Gewichtsteile Lauroylperoxid und 0,24 Gewichtsteile n-Dodecylmercaptan enthält, wird in 6000 g einer Suspensionsphase suspendiert, die 250 Gewichtsteile Wasser und 1 Gewichtsteil Kaliumpolymethacrylat enthält. Die Polymerisation wird bei einer Polymerisations temperatur von 80°C initiiert. 70 Minuten nach der Initiierung gibt man 0,25 Gewichtsteile n-Dodecylmercaptan zu und lässt die Reaktion dann vollständig ablaufen, wobei ein perlartiges Kunsthars erhalten wird, das man auswässt, filtriert und trocknet.

Das erhaltene Kunstharz wird unter Verwendung einer Spritzgussmaschine (Neomat 47/28 der Sumitomo Ship Building and Machinery Co. Ltd) zu transparenten planen Platten (3 x 20 x 130 mm) geformt. Hierbei werden folgende Formbedingungen angewandt: Zylindertemperatur 230°C; Spritzdruck 600 kg/cm<sup>2</sup>; Formtemperatur in drei Stufen (30°C, 40°C und 50°C). Die erhaltenen Spritzgiesslinge werden 24 Stunden bei 20°C und einer Feuchtigkeit von 60 % stehengelassen, um sie zu befeuchten, und hierauf 1 Minute bei 25°C in eine Äthanol- oder Xylollösung getaucht, um die Rissbildung zu untersuchen. Die Grenzviskositäten und Molekulargewichtsverteilungen (Mw/Mn) werden durch GPC ermittelt (LC-1 von der Shimažu Seisakusho Ltd.). Die Werte sind in Tabelle 1 genannt.

Ausserdem werden die erhaltenen Kunstharze unter den folgenden Bedingungen zu Formkörpern (6 x 12,5 x 125 mm) verarbeitet: Zylindertemperatur 230°C; Spritzdruck 700 kg/cm<sup>2</sup>; Formtemperatur 50°C; Spritzgussmaschine Meomat 47/28 der Sumitomo Ship Building and Machinery Co., Ltd. Nach 24-stündigem Konditionieren bei einer Temperatur von 20°C und einer Feuchtigkeit von 60 % wird die Wärmeformbeständigkeit nach der Norm ASTM D 648 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1

Beispiel	Zusammensetzung (Gew.-%)			$\eta_{sp}^2$	$M_w/M_n$	°C	Rissbildung 5			Formtemperatur 8
	MMA	MA 1	MA 2				Formtemperatur 6	Formtemperatur 7	Xylool	
1	94	6	0,050	2,5	86	viele Risse	wenige Risse	sehr wenige Risse	wenige Risse	keine Risse
2	89	11	0,050	2,5	81	wenige Risse	wenige Risse	sehr wenige Risse	"	"
3	88	12	0,050	2,5	80	keine Risse	keine Risse	keine Risse	"	"
4	87	13	0,050	2,5	79	"	"	"	"	"
5	85	15	0,050	2,5	74	"	"	"	"	"
6	84	16	0,050	2,5	73	"	"	"	"	"
7	82	18	0,050	2,5	70	"	"	"	"	"
8	80	20	0,050	2,5	68	"	"	"	"	"

- 1 Methylacrylat  
 2 Grenzviskositätszahl (1/g)  
 3 Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichtes  
 4 Wärmeformbeständigkeit  
 5 Rissbildung beim Eintauchen in ein Lösungsmittel  
 6 Formtemperatur: 30°C  
 7 Formtemperatur: 40°C  
 8 Formtemperatur: 50°C

909820/0792

10.11.73

2848906

- 15 -

B e i s p i e l e 9 bis 14

4000 g einer Monomerlösung, die 100 Gewichtsteile eines Monomergemisches aus 86 % Methylmethacrylat und 14 % Methylacrylat, 0,1 Gewichtsteil Azobisisobutyronitril und n-Dodecylmercaptan in der in Tabelle 2 genannten Menge enthält, werden in 6000 g einer Suspensionsphase suspendiert, die 150 Gewichtsteile Wasser und 0,6 Gewichtsteil Kaliumpolymethacrylat enthält. Die Polymerisation wird bei einer Polymerisations-temperatur von 75°C initiiert, worauf man nach den in Tabelle 2 genannten Zeitspannen n-Dodecylmercaptan in den ebenfalls in Tabelle 2 genannten Mengen zugibt. Nachdem die Reaktion vollständig abgelaufen ist, erhält man ein perlenartiges Kunstharz, das ausgewaschen und getrocknet wird.

Die Grenzviskositäten und  $M_w/M_n$ -Verhältnisse der Kunstharze sowie die Rissbildung beim Eintauchen der aus den Kunstharzen hergestellten Formlinge in ein Lösungsmittel werden untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 genannt. Die Wärmeformbeständigkeit beträgt bei allen Proben 76°C.

Zum Vergleich ist eine Probe mit niedrigem  $M_w/M_n$ -Verhältnis, die ohne weitere Zugabe von n-Dodecylmercaptan hergestellt worden ist, in Tabelle 2 genannt.

2848906

Tabelle 2

Beispiel	n-Dodecylmercaptan		$\eta_{\text{J}}$	Mw/Mn	Rissbildung 6			Formtemperatur 9
	Zusatzmenge (Teile)	Anfangs 2			Zusätzlich 3	Xylool	Athanol	
9	0,14	0,27	40	0,060	2,3	sehr wenige Risse	sehr wenige Risse	keine Risse
10	0,19	0,20	70	0,060	2,5	keine	keine	"
11	0,15	0,50	40	0,050	2,8	"	"	"
12	0,20	0,50	70	0,055	3,5	"	"	"
13	0,10	0,60	70	0,070	4,1	"	"	"
14	0,11	0,90	70	0,080	5,0	"	"	"
*	0,35	-	-	0,050	2,0	viele Risse	viele Risse	viele Risse
*	0,24	-	-	0,070	2,0	"	"	"

1 Zeitpunkt der zusätzlichen Zugabe (min)

2 Anfängliche Menge

3 Zusätzliche Menge

4 Grenzviskositätszahl (l/g)

5 Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichtes

6 Rissbildung beim Eintauchen in ein Lösungsmittel

7 Formtemperatur: 30°C

8 Formtemperatur: 40°C

9 Formtemperatur: 50°C

\* Vergleichsbeispiele

909820/0792

## Beispiele 15 bis 20

Gemäss den Beispielen 1 bis 8 werden Kunstharze durch Polymerisation der in Tabelle 3 genannten Monomergemische aus Methylmethacrylat und Methylacrylat, Äthylacrylat bzw. Butylacrylat hergestellt. Die Grenzviskositäten, Mw/Mn-Verhältnisse und die Wärmeformbeständigkeit der erhaltenen Kunstharze sowie die Rissbildung der daraus hergestellten Formlinge beim Eintauchen in ein Lösungsmittel werden untersucht. Bei allen Proben betragen die Grenzviskositätszahl 0,050 l/g und das Mw/Mn-Verhältnis 2,5. Die Wärmeformbeständigkeit und die Rissbildung sind in Tabelle 3 genannt.

Tabelle 3

Beispiel	Zusammensetzung (Gew.-%)			Rissbildung beim Eintauchen in ein Lösungsmittel						
	MMA	Methyl-acrylat	Äthyl-acrylat	Butyl-acrylat	Formtemperatur 1 (°C)		Formtemperatur 2		Formtemperatur 3	Formtemperatur 4 Äthanol
					Xylool	Äthanöl	Xylool	Äthanöl	Xylool	
14	88	-	12	-	77	keine	keine	keine	keine	keine
15	85	-	15	-	72	"	"	"	"	"
16	91	-	-	9	78	"	"	"	"	"
17	87	-	-	13	70	"	"	"	"	"
18	90	5	-	5	80	"	"	"	"	"
19	97	10	-	3	73	"	"	"	"	"

909820/0792

- 1 Wärmeformbeständigkeit  
 2 Formtemperatur: 30°C  
 3 Formtemperatur: 40°C  
 4 Formtemperatur: 50°C

B e i s p i e l e 21 bis 24

Eine Monomerlösung, die 86 Teile Methylmethacrylat, 14 Teile Methylacrylat, 0,05 Teile Lauroylperoxid und n-Dodecylmercaptan in der in Tabelle 4 genannten Menge enthält, wird in einen mit Rührer und Heizmantel ausgerüsteten Chargenreaktor eingeleitet. Die erhaltene Lösung wird schnell auf 130°C erhitzt und 120 Minuten bei dieser Temperatur gehalten, indem man ein Heizmedium durch den Mantel leitet. Hierauf leitet man ein Kühlmittel durch den Mantel, um die Lösung auf Raumtemperatur abzukühlen. Die Analyse eines Teils der Lösung zeigt, dass ein Sirup mit dem in Tabelle 4 genannten Umwandlungsgrad in das Polymerisat entstanden ist. Der Sirup wird mit 0,20 Teil Lauroylperoxid und n-Dodecylmercaptan in der in Tabelle 4 genannten Menge versetzt. Nach gründlichem Rühren bringt man das Gemisch in ein 30 x 20 x 3 cm grosses Polyäthylenegefäß ein. Nach 10-stündigem Erhitzen auf 60°C erhitzt man weitere 2 Stunden auf 100°C, um die Polymerisation zu vervollständigen. Das erhaltene Polymerisat wird aus dem Gefäß entnommen, in einer Mühle zerkleinert und dann mit einem Extruder pelletisiert. Die Lösungsmittelbeständigkeit und Wärmeformbeständigkeit der erhaltenen Pellets werden wie in den Beispielen 1 bis 8 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 genannt. Die Grenzviskositätszahlen und Mw/Mn-Verhältnisse dieser Polymerivate, die durch GPC bestimmt wurden, sind ebenfalls in Tabelle 4 genannt.

Zum Vergleich ist in Tabelle 4 auch die Lösungsmittelbeständigkeit und Wärmeformbeständigkeit eines Formlings angegeben, der durch Polymerisation und Formgebung wie in den vorstehenden Beispielen erhalten wurde, wobei jedoch dem Sirup kein Kettenüberträger zugesetzt wurde.

Tabelle 4

Beispiel	n-Dodecylmercaptan			$\zeta\eta^4$	Mw/Mn <sup>5</sup>	°C <sup>6</sup>	Xylool <sup>7</sup>			Athanol <sup>8</sup>		
	Anfangs <sup>1</sup>	Zusätzl. <sup>2</sup>	Umwandlungsgrad <sup>3</sup>				30°C <sup>9</sup>	40°C <sup>9</sup>	50°C <sup>9</sup>	30°C <sup>9</sup>	40°C <sup>9</sup>	50°C <sup>9</sup>
21	0,24	0,20	27	0,058	2,3	76	sehr wenige Risse	sehr wenige Risse	keine Risse	sehr wenige Risse	sehr wenige Risse	keine Risse
22	0,20	0,38	28	0,058	2,6	76	keine Risse	"	"	"	"	"
23	0,16	0,62	30	0,058	3,6	76	"	"	"	"	"	"
24	0,09	0,92	31	0,060	5,1	76	"	"	"	"	"	"
**	0,30	-		0,060	2,1	76	viele Risse	viele Risse	viele Risse	viele Risse	viele Risse	viele Risse

1 Menge an n-Dodecylmercaptan in der Monomerlösung bei der Initiierung der Polymerisation (Gewichtsteile)

2 Menge an n-Dodecylmercaptan, die nach Initiierung der Polymerisation zugesetzt wird (Gewichtsteile)

3 Umwandlungsgrad zum Zeitpunkt der zusätzlichen Zugabe von n-Dodecylmercaptan

4 Grenzviskositätszahl (1/g)

5 Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel des Molekulargewichtes

6 Wärmeformbeständigkeit

7 Rissbildung beim Eintauchen in Xylool

8 Rissbildung beim Eintauchen in Athanol

9 Temperatur der Metallform

\*\* Vergleichsbeispiel

B e i s p i e l 25

Eine Lösung, die 70 Teile Methylmethacrylat, 30 Teile Toluol, 0,3 Teil Lauroylperoxid und 0,20 Teil n-Dodecylmercaptan enthält, wird mit einer Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 0,65 l/Stunde in einen ersten Reaktor (1,5 l) eingespeist, der mit Rührer und Heizmantel ausgerüstet ist. Die Temperatur des ersten Reaktors wird mit Hilfe des Mantels auf etwa 73°C eingestellt. Der erste Reaktor ist mit einem zweiten Reaktor derselben Form und mit demselben Volumen verbunden. Das erhaltene Polymerisat wird kontinuierlich aus dem zweiten Reaktor abgezogen. Die Temperatur des zweiten Reaktors wird auf 80°C eingestellt. In den zweiten Reaktor speist man mit einer Pumpe  $3,0 \text{ cm}^3/\text{Stunde}$  n-Dodecylmercaptan ein. Eine Analyse des Inhalts des ersten und zweiten Reaktors zeigt, dass der Umwandlungsgrad in das Polymerisat im ersten Reaktor 35 % und im zweiten Reaktor 80 % beträgt.

Das aus dem zweiten Reaktor entnommene Polymerisat ist ein weicher Feststoff, der in einem mit Heizmantel ausgerüsteten Vakuumtrockner behandelt wird, um Toluol und nichtumgesetztes Methylmethacrylat abzutrennen. Hierbei erhält man nach 30-minütiger Behandlung bei 240°C/1 Torr ein blockähnliches Polymerisat. Dieses wird mit einer Mühle zerkleinert und mit einem Extruder, der eine Entlüftung aufweist, pelletisiert. Die Grenzviskositätszahl beträgt 0,053 l/g, die Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) 2,7 und die Wärmeformbeständigkeit 94°C. Bei der Prüfung der Lösungsmittelbeständigkeit der Pellets gemäss den Beispielen 1 bis 8 sind bei Formtemperaturen von 30°C, 40°C und 50°C nur wenige Risse zu beobachten.

B e i s p i e l 26

Eine Lösung, die 67 Teile Methylmethacrylat, 3 Teile Methylacrylat, 30 Teile Toluol, 0,1 Teil Azobisisobutyronitril und 0,1 Teil 2-Äthylhexylthioglykolat enthält, wird mit einer

Pumpe mit einer Geschwindigkeit von 3 l/Stunde in einen ersten Reaktor eingespeist, der dieselbe Form und dasselbe Volumen wie der Reaktor von Beispiel 25 hat. Der erste Reaktor ist mit einem zweiten Reaktor derselben Form und mit demselben Volumen verbunden, der wiederum mit einem dritten Reaktor derselben Form und mit demselben Volumen verbunden ist. Alle drei Reaktoren werden auf eine Temperatur von 90°C geregelt.

In den zweiten und dritten Reaktor werden 2,1 bzw. 1,2 cm<sup>3</sup>/Stunde n-Octylmercaptan eingeleitet. Aus dem dritten Reaktor wird ein Polymerisat in Form eines weichen Feststoffes entnommen. Die Analyse zeigt, dass der Umwandlungsgrad in das Polymerisat im ersten Reaktor 35 %, im zweiten 50 % und im dritten 60 % beträgt.

Das erhaltene Polymerisat wird gemäss Beispiel 25 wärme- und vakuumbehandelt, zerkleinert und pelletisiert. Die Grenzviskositätszahl des Polymerisats beträgt 0,065 l/g, die Molekulargewichtsverteilung (Mw/Mn) 3,1 und die Wärmeformbeständigkeit 95°C. Hinsichtlich der Lösungsmittelbeständigkeit zeigen alle Formlinge bei Formtemperaturen von 30°C, 40°C und 50°C eine nur äusserst geringe Rissbildung.

#### B e i s p i e l 27

Eine Lösung, die 70 Teile Methylmethacrylat, 30 Teile Toluol und 0,20 Teil Benzoylperoxid enthält, wird in einen 1,5 l fassenden Reaktor eingeleitet, der mit Rührer und Heizmantel ausgerüstet ist, und dort unter Röhren auf 80°C erwärmt. Nach der Initiierung durch Erwärmen gibt man kontinuierlich unter Verwendung einer Pumpe 2 Stunden lang mit einer Geschwindigkeit von 0,5 cm<sup>3</sup>/Stunde 2-Äthylhexylthioglykolat zu. Nach 2 Stunden kühlt man das System auf Raumtemperatur, wobei ein weicher Feststoff mit einem Umwandlungsgrad in das

2848906

- 23 -

Polymerisat von 55 % erhalten wird. Das erhaltene Polymerisat wird gemäss Beispiel 25 wärme- und vakuumbehandelt, zerkleinert und pelletisiert. Die Grenzviskositätszahl des Polymerisats beträgt 0,055 l/g, die Molekulargewichtsverteilung ( $M_w/M_n$ ) 2,7 und die Wärmeformbeständigkeit 94°C. In Bezug auf die Lösungsmittelbeständigkeit ist bei allen Formlingen bei Temperaturen der Metallform von 30°C, 40°C und 50°C nur äusserst geringe Rissbildung zu beobachten.